IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I, SALLY LESLEY HEDLEY, B.A., M.I.L., M.I.T.I., declare

- 1. That I am a citizen of the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland, residing at 29 Parkholme Road, London E8 3AG.
- 2. That I am well acquainted with the German and English languages.
- 3. That the attached is a true translation into the English language of the Request and Specification as originally filed of International Patent Application No. PCT/EP00/05314, save that the English version of the title has been taken from the cover page of the corresponding International Publication No. WO 00/78277.
- 4. That all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements are made with the knowledge that wilful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such wilful false statements may jeopardise the validity of the patent application in the United States of America or any patent issuing thereon.

DECLARED THIS 21 st DAY OF NOVEMBER 2001

SALLY HEDLEY

Sally Hedley





(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 28. Dezember 2000 (28.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 00/78277 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7:

A61K 7/42

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/05314

(22) Internationales Anmeldedatum:

8. Juni 2000 (08.06.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

99810543.1

18. Juni 1999 (18.06.1999) EP

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (mar für US): LUTHER, Helmut [DE/DE]; Tüllingerweg 3a, D-79639 Grenzach-Wyhlen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: CIBA SPECIALTY CHEMI-CALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MICROPIGMENT MIXTURE

(54) Bezeichnung: MISCHUNGEN AUS MIKROPIGMENTEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of mixtures of micronized organic UV filters for the protection of the human and animal skin and hair from the detrimental effects of UV radiation. The invention also relates to the use of said mixtures in cosmetic and pharmaceutical formulations. The micronized mixtures used according to the invention cover a broad UV range and therefore have excellent sun protection properties.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird die Verwendung von Mischungen aus mikronisierten organischen UV-Filtern zum Schutz der menschlichen und tierischen Haut und Haare vor der schädigenden Einwirkung von UV-Strahlung und ihre Verwendung in kosmetischen und in pharmazeutischen Formulierungen. Die erfindungsgemäss verwendeten mikronisierten Gemische decken ein breites UV-Spektrum ab und besitzen daher ausgezeichnete Sonnenschutzeigenschaften.





WO 00/78277 PCT/EP00/05314

- 1 -

Mischungen aus Mikropigmenten

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Mischungen aus mikronisierten organischen UV-Filtern zum Schutz der menschlichen und tierischen Haut und Haare vor der schädigenden Einwirkung von UV-Strahlung und ihre Verwendung in kosmetischen und in pharmazeutischen Formulierungen.

Es ist bekannt, dass bestimmte organische UV-Filter, wie z.B. schwerlösliche Benzotriazoloder Triazinverbindungen ausgeprägte UV-Filtereigenschaften aufweisen, wenn sie als
Einzelverbindungen in mikronisierter Form vorliegen. Auf Grund ihrer spezifischen,
substanztypischen Eigenschaften absorbieren, reflektieren bzw. streuen sie allerdings immer
nur einen bestimmten Teil des schädlichen UV-Bereiches.

Es besteht ein starkes Interesse an Lichtschutzfiltern, die ein breites UV-Spektrum abdecken und damit einen besseren UV-Schutz bieten.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht also darin, mikronisierte organische UV-Filter zu finden, die einen breiteren Teil des UV-Bereichs abdecken und mit denen damit ein besserer UV-Schutz erzielt werden kann.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Mischungen aus mindestens zwei mikronisierten UV-Filtern diese Aufgabe erfüllen können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Mischungen aus mikronisierten organischen UV-Filtern zum Schutz der menschlichen und tierischen Haut und Haare vor der schädlichen Einwirkung von UV-Strahlung.

Geeignete erfindungsgemäss verwendbare UV-Filter sind organische, z.T. schwerlösliche Verbindungen, wie z.B. Triazinderivate, insbesondere Hydroxyphenyltriazinverbindungen oder Benzotriazolderivate, eine Vinylgruppe enthaltende Amide, Zimtsäurederivate, sulfonierte Benzimidazole, Fischerbase-Derivate, Diphenylmalonsäuredinitrile, Oxalylamide, Campherderivate, Diphenylacrylate, Paraaminobenzoesäure (PABA) und deren Derivate, Salicylate, Benzophenone und noch weitere als UV-Filter bekannte Stoffklassen.

Erfindungsgemäss verwendbare, bevorzugte Triazinderivate entsprechen der Formel

$$(1) \qquad \bigvee_{\substack{N \\ R_2}}^{R_1} \bigvee_{\substack{N \\ R_3}}^{R_3}$$

worin

 R_1 , R_2 und R_3 , unabhängig voneinander Wasserstoff; OH; C_1 - C_{18} -Alkoxy; -NH₂; -NH- R_4 ; -N(R_4)₂; -OR₄,

R₄ C₁-C₅-Alkyl; Phenyl; Phenoxy; Anilino; Pyrrolo, worin Phenyl, Phenoxy Anilino oder Pyrrolo nicht substituiert oder durch einen, zwei oder drei OH-Gruppen, Carboxy, -CO-NH₂, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiert sein können; eine Methylidencampher-Gruppe; eine Gruppe der Formel -(CH=CH)_mC(=O)-OR₄; eine Gruppe der

Formel —CH=CH-C(=0)-OH oder die entsprechenden Alkalimetall-,

Ammonium-, Mono-, Di- oder Tri-C₁-C₄-Alkylammonium-, Mono-, Di- oder Tri-C₂-C₄-Alkylammonium- Salze, oder deren C₁-C₃-Alkylester; oder einen Rest der Formel

(1a)
$$-(CH_2)_{m_1} = 0$$

R₅ Wasserstoff; nicht substituiertes oder durch eine oder mehrere OH-Gruppen substituiertes C₁-C₅-Alkyl; C₁-C₅-Alkoxy; Amino; Mono- oder Di-C₁-C₅-Alkylamino; M; einen

Rest der Formel (1b) OH > OH; (1c) $R'' - N - (CH_2) = O - (1d)$ R'' - N O = O = OH; O =

oder (1e)
$$-N \longrightarrow_{CO_2R_6}$$
; woring

R', R" und R" unabhängig voneinander nicht substituiertes oder durch eine oder mehrere OH-Gruppen substituiertes C₁-C₁₄-Akyl;

R₆ Wasserstoff; M; C₁-C₅-Alkyl; oder einen Rest der Formel -(CH₂)_{m₂}-O-T₁;

M ein Metallkation;

T₁ Wasserstoff; oder C₁-C₈-Alkyl;

m 0 oder 1

m₂ 1 bis 4; und

m₃ 2 bis 14;

bedeuten.

Weitere bevorzugte, erfindungsgemäss verwendbare Triazinderivate entsprechen der Formel

worin

R₇ und R₈, unabhängig voneinander, C₁-C₁₈-Alkyl; C₂-C₁₈-Alkenyl; einen Rest der Formel -CH₂-CH(-OH)-CH₂-O-T₁; oder

 R_7 und R_8 einen Rest der Formel (2a) $R_9 = \begin{bmatrix} R_{10} \\ Si - O \\ R_{11} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_{10} \\ Si - R_{12} \\ R_{11} \end{bmatrix}$

R₉ die direkte Bindung; einen geradkettigen oder verzweigten C₁-C₄-Alkylenrest oder einen Rest der Formel −C_m,H_{2m},O−;

R₁₀, R₁₁ und R₁₂, unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl; C₁-C₁₈-Alkoxy oder einen Rest der

Formel
$$-0-\sin R_{13}$$
;

R₁₃ C₁-C₅-Alkyl;

m₁ 1 bis 4;

p₁ 0 bis 5;

A₁ einen Rest der Formel

(2b)
$$O-R_{14}$$
; (2c) $-N-CO_2R_{15}$; oder der Formel

R₁₄ Wasserstoff; C₁-C₁₀-Alkyl, -(CH₂CHR₁₆-O)_{n,}-R₁₅ ; oder einen Rest der Formel

-CH₂-CH(-OH)-CH₂-O-T₁;

 R_{15} Wasserstoff; M; C_1 - C_5 -Alkyl; oder einen Rest der Formel -(CH₂) $_{m_2}$ -O-(CH₂) $_{m_3}$ -T, ;

R₁₆ Wasserstoff; oder Methyl;

T₁ Wasserstoff; oder C₁-C₈alkyl;

Q₁ C₁-C₁₈-Alkyl;

M ein Metallkation;

m₂ und m₃ unabhängig voneinander 1 bis 4; und

n₁ 1 bis 16;

bedeuten.

Ganz besonders bevorzugte Triazinderivate der Formel (2) entsprechen den Formeln

(2a)
$$(2b)$$
 $(2b)$ $(2$

worin

R₁₇ und R₁₈, unabhängig voneinander, C₃-C₁₈-Alkyl; oder -CH₂-CH(-OH)-CH₂-O-T₁;

bedeuten.

R₁₉ C₁-C₁₀-Alkyl oder einen Rest der Formel

$$(2a_1)$$
 -CH₂ oder $(2a_2)$ -CH₂ O-T₂;

R₂₀ Wasserstoff; M; C₁-C₅-Alkyl; -NH-C₁-C₅-Alkyl; vorzugsweise -NH-tert.alkyl; oder einen Rest der Formel -(CH₂)_m-O-T₂;

T₁ und T₂ unabhängig voneinander, Wasserstoff; oder C₁-C₅-Alkyl; und m 1 bis 4;

Von ganz besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel (2a) und (2b), worin R_{17} und R_{18} , unabhängig voneinander, C_1 - C_{18} -Alkyl; oder - CH_2 -CH(-OH)- CH_2 -O- T_1 ; R_{19} C_1 - C_{10} -Alkyl; und Verbindungen der Formel (2c) und (2d), worin R_{17} und R_{18} , unabhängig voneinander, C_1 - C_{18} -Alkyl oder - CH_2 -CH(-OH)- CH_2 -O- T_1 ; und

T₁ Wasserstoff; oder C₁-C₅-Alkyl; bedeuten.

Im Vordergrund des Interesses stehen Triazinverbindungen der Formel (2a) - (2d), worin R_{17} und R_{18} dieselbe Bedeutung haben.

Weitere interessante erfindungsgemäss verwendbare Triazinverbindungen entsprechen der Formel

(3)
$$R_{23}$$
 R_{22} R_{22} R_{24} R_{24} R_{24}

worin

R₂₁ C₁-C₃₀-Alkyl; C₂-C₃₀-Alkenyl; nicht substituiertes oder durch C₁-C₅Alkyl mono- oder polysubstituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₁-C₅-Alkoxy-C₁-C₁₂-Alkyl; Amino-C₁-C₁₂-Alkyl; C₁-C₅-Monoalkylamino-C₁-C₁₂-Alkyl; C₁-C₅-Dialkylamino-C₁-C₁₂-Alkyl; einen Rest der

Formel (3a)
$$-(CH_2)\frac{1}{n_1}(O)\frac{1}{m_2}$$
; oder (3b) ; woring

 R_{22} , R_{23} und R_{24} ,unabhängig voneinander, Wasserstoff, -OH; C_1 - C_{30} -Alkyl, C_2 - C_{30} -Alkenyl, R_{25} Wasserstoff; oder C_1 - C_5 -Alkyl;

m, 0 oder 1; und

n, 1 bis 5;

bedeuten.

Bevorzugte Verbindungen entsprechen der Formel

$$\mathsf{R}_{26} \quad -\mathsf{O}-\mathsf{CH}_{2}\text{-}\mathsf{C}\overset{\mathsf{n}-\mathsf{C}_{10}\mathsf{H}_{21}}{\overset{\mathsf{n}-\mathsf{C}_{10}\mathsf{H}_{21}}{\overset{\mathsf{n}-\mathsf{C}_{18}\mathsf{H}_{38};}}} \; ; \; -\mathsf{O}-\mathsf{isoC}_{18}\mathsf{H}_{38}; \quad -\mathsf{O}-\mathsf{CH}_{2}\text{-}\mathsf{C}\overset{\mathsf{n}-\mathsf{C}_{8}\mathsf{H}_{13}}{\overset{\mathsf{n}-\mathsf{C}_{8}\mathsf{H}_{17}}{\overset{\mathsf{n}-\mathsf{C}_{18}\mathsf{H}_{37};}}} \; -\mathsf{O}-\mathsf{n}-\mathsf{C}_{18}\mathsf{H}_{37}; \; \mathsf{oder}$$

-O-2-ethylhexyl; -O-(CH₂)₃-N(C₂H₅)₂;; -O O
$$\stackrel{\text{H}_3}{\longrightarrow}$$
 ; -O $\stackrel{\text{H}_3}{\longrightarrow}$; CH₃

$$\begin{array}{c} -\text{O} \\ \\ \text{H}_{3}\text{C} \\ \\ \text{CH}_{3} \end{array} ; \quad -\text{O} \\ -\text{C}_{4}\text{H}_{9} \\ \end{array} ; \quad -\text{O} \\ -\text{C}_{18}\text{H}_{37}; \quad -\text{O} \\ -\text{C}_{H_{2}}\text{-C} \\ +\text{C}_{10}\text{H}_{21} \\ \\ \text{n} \\ -\text{C}_{8}\text{H}_{17} \\ \end{array} ;$$

$$-O-CH_{2}-C\overset{n-C_{12}H_{25}}{\underset{n-C_{10}H_{21}}{H_{25}}};\quad -O-CH_{2}-C\overset{n-C_{8}H_{17}}{\underset{n-C_{6}H_{13}}{H_{13}}};\quad -\overset{(CH_{2}),-CH_{3}}{\underset{(CH_{2}),-CH_{3}}{(CH_{2})}}; \text{ und}$$

r und s unabhängig voneinander

0 bis 20;

bedeut n.

Beispielhafte, erfindungsgemäss verwendbare Triazinderivate entsprechen den Formeln

(13)
$$\begin{array}{c} CH_{3} \\ OH \\ N \\ N \\ N \\ OCH_{3} \end{array}$$
 $\begin{array}{c} CH_{3} \\ OH \\ OCH_{3} \end{array}$ $\begin{array}{c} CH_{3} \\ OCH_{3} \end{array}$ \begin{array}



weiterhin 2,4,6-Tris(diisobutyl-4'-aminobenzalmalonat)-s-triazin und 2,4-Bis(diisobutyl-4aminobenzalmalonat)-6-(4'-aminobenzylidenecampher)-s-triazin.

Ebenfalls bevorzugte erfindungsgemäss verwendbare Triazinverbindungen sind in der EP-A-654469 beschrieben, wie z.B. die Verbindung der Formel

WO 00/78277

Besonders eignen sich erfindungsgemäss verwendbare Triazinverbindungen, die z.B. in der EP-A-0,818450 beschrieben sind, wie z.B. die Verbindung der Formel

Ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäss verwendbare Triazinderivate entsprechen der Formel

(25)
$$\begin{array}{c} R_{28} & R_{29} \\ | & | \\ NH & | \\ N & | \\ NN & NH \\ NH & R_{27} \end{array}$$

R₂₇, R₂₈ und R₂₉ unabhängig voneinander einen Rest der Formel

R₃₀ Wasserstoff; Alkali-Metall; eine Ammoniumgruppe -N(R₃₃)₄,

R₃₃ Wasserstoff C₁-C₅-Alkyl; oder einen Polyoxyethylenrest, der 1 bis 10 Ethylenoxideinheiten aufweist und die endständige OH-Gruppe mit einem C₁-C₅-Alkohol verethert sein kann;

R₃₁ Wasserstoff; -OH; oder C₁-C₆-Alkoxy;

R₃₂ Wasserstoff oder -COOR₃₀; und

n 0 oder 1;

bedeuten.

Wenn R_{30} Alkalimetall bedeutet, ist dies insbesondere Kalium oder ganz besonders Natrium. (R_{33})₄ bedeutet insbesondere ein Mono-, Di- oder Tri- C_1 - C_4 -Alkylammoniumsalz, ein Mono-, Di- oder Tri- C_2 - C_4 -Alkanolammoniumsalz oder dessen C_1 - C_3 -Alkylester.

Wenn R_{33} eine C_1 - C_3 -Alkylgruppe bedeutet, ist dies insbesondere eine C_1 - C_2 -Alkylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe, und wenn R_{33} einen Polyoxyethylenrest bedeutet, enthält dieser insbesondere 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten.

Bevorzugte erfindungsgemäss einsetzbare Benzotriazolverbindungen entsprechen der Formel

(26)
$$N$$
 N T_2 , woring

T₁ C₁-C₅-Alkyl oder vorzugsweise Wasserstoff; und

 T_2 C_1 - C_5 -Alkyl, vorzugsweise t-Butyl, oder phenylsubstituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere α,α -Dimethylbenzyl;

- 12 -

bedeuten.

Eine weitere bevorzugte Klasse erfindungsgemäss einsetzbarer Benzotriazolverbindungen entspricht der Formel

T₂ die in Formel (26) angegebene Bedeutung hat.

Weitere, ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäss einsetzbare Benzotriazolverbindungen entsprechen der Formel

T₂ die in Formel (26) angegebene Bedeutung hat und vorzugsweise Methyl, t-Butyl oder iso-Octyl bedeutet.

Bevorzugte erfindungsgemäss einsetzbare, Vinylgruppen enthaltende Amide entsprechen der Formel

- (29) R_{33} -(Y)_m-CO-C(R_{34})=C(R_{35})-N(R_{36})(R_{37}), worin
- R₃₃ C₁-C₅-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, oder gegebenenfalls mit einer, zwei oder drei der Reste OH, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Alkoxy oder CO-OR₃₃ substituiertes Phenyl;
- R₃₄, R₃₅, R₃₆ und R₃₇ unabhängig voneinander C₁-C₅-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl; od r Wasserstoff;
- Y -NH oder -O-; bedeuten, und



m die oben angegebene Bedeutung hat

Bevorzugte Verbindungen der Formel (29) sind 4-Methyl-3-penten-2-on, Ethyl-3-methyl-amino-2-butenoat, 3-Methylamino-1-phenyl-2-buten-1-on und 3-Methylamino-1-phenyl-2-buten-1-on.

Bevorzugte erfindungsgemäss einsetzbare Zimtsäureamide entsprechen der Formel

(30)
$$R_{38}O \longrightarrow CH = CH - CO - NR_{39}R_{40}$$
, worin

R₃₈ Wasserstoff oder C₁-C₅-Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy;

R₃₉ Wasserstoff oder C₁-C₅-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl; und

-(CONH)_m-Phenyl, worin m die oben angegebene Bedeutung hat und die Phenylgruppe gegebenenfalls durch einen, zwei oder drei der Reste OH, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy oder CO-OR₃₀ substituiert ist.

Vorzugsweise ist R₄₀ Phenyl, 4-Methoxyphenyl oder die Phenylaminocarbonyl-Gruppe.

Weitere bevorzuge Zimtsäurederivate sind 2-Ethylhexyl-4-methoxycinnamat oder -isoamylat oder u.a. die in den US-A-5 601 811 und WO 97/00851 offenbarten Zimtsäurederivate.

Bevorzugte erfindungsgemäss einsetzbare sulfonierte Benzimidazole entsprechen der Formel

(31)
$$MO_3S$$
 , woring

M Wasserstoff oder ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium, ein Erdalkalimetall, wie z.B. Magnesium oder Calcium, oder Zink;
bedeutet.

Bevorzugte erfindungsgemäss verwendbare Fischer-Base-Aldehyde entsprechen der Formel

(32)
$$R_{41}$$
 R_{42} R_{42} R_{44} , woring

R₄₁ Wasserstoff; C₁-C₅-Alkyl; C₁-C₁₈-Alkoxy; oder Halogen;

R₄₂ C₁-C₈-Alkyl; C₅-C₇-Cycloalkyl; oder C₆-C₁₀-Aryl;

R₄₄ Wasserstoff; oder ein Rest der Formel —c=0

$$R_{45}$$
 $=$ $\begin{bmatrix} R_{47} \\ N \end{bmatrix}_{n}^{R_{48}} C = 0$; C_1 - C_{18} -Alkoxy; oder einen Rest der Formel

$$\begin{array}{ccc} \text{(32b)} & -\text{CH} & \text{C} - \text{C} & \text{EN} \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & \\ & & & \\ & & \\ & & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\ & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & &$$

R₄₆ und R₄₇ unabhängig voneinander Wasserstoff; oder C₁-C₅-Alkyl;

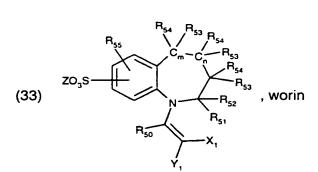
R₄₈ Wasserstoff; C₁-C₅-Alkyl; C₅-C₇-Cycloalkyl; Phenyl; Phenyl-C₁-C₃-Alkyl;

R₄₉ C₁-C₁₈-Alkyl;

n 0; oder 1;

bedeuten.

Weitere bevorzugt einsetzbare Verbindungen entsprechen der Formel



R₅₀, R₅₁, R₅₂, R₅₃, R₅₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl;

R₅₅ Wasserstoff; C₁-C₈-Alkyl; C₅-C₁₀-Cycloalkyl; Hydroxy; C₁-C₈-Alkoxy; COOR₅₆; oder CONR₅₇R₅₈;

R₅₆, R₅₇ und R₅₈ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;

X und Y unabhängig voneinander Wasserstoff, -CN; CO₂R₅₉; CONR₅₉R₆₀; oder COR₅₉; wobei die Reste X und Y zusätzlich einen C₁-C₈-Alkylrest, ein C₅-C₁₀-Alkylrest, insbeondere Phenyl, oder einen Heteroarylrest mit 5 bis 6 Ringatomen sein kann, wobei ferner X und Y oder

- R₅₀ zusammen mit einem der Reste X und Y den Rest zur Vervollständigung eines 5 bis 7gliedrigen Ringes bedeuten kann, der bis zu 3 Heteroatome, insbesondere Sauerstoff
 und/oder Stickstoff, enthalten kann, wobei die Ringatome insbesondere mit
 exocyclisch doppelt gebundenem Sauerstoff (Ketosauerstoff) und/oder C₁-C₈-Alkylund/oder C₅-C₁₀-Cycloalkylresten) substituiert sein können und/oder C=CDoppelbindungen enthalten können;
- Z Wasserstoff; Ammonium; Alkalimetallion; insbesondere Lithium, Natrium Kalium, 1/2-Equivalente Erdalkalimetallion, vorzugsweise Calcium, Magnesium oder das Kation einer zur Neutralisation der freien Säuregruppe eingesetzte organische Stickstoffbase,

 R_{59} und R_{60} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder C_5 - C_{10} -Cycloalkyl; und n und m unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten.

Bevorzugte erfindungsgemäss einsetzbare Diphenylmalonsäurenitrile entsprechen der Formel

R₆₁ und R₆₂ unabhängig voneinander C₁-C₁₂-Alkyl; oder C₁-C₁₂-Alkoky; und n 0-3; bedeuten.

Weitere erfindungsgemäss verwendbare organische UV-Filter entsprechen der Forme

R₆₃ und R₆₄ unabhängig voneinander C₁-C₅-Alkyl, insbesondere Ethyl; bedeuten.

Weitere bevorzugte erfindungsgemäss einsetzbare chemische Verbindungsklassen von UV-Filtern:

- p-Aminobenzoesäurederivae (PABA), insbesondere 2-Ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoat;
- Salicylsäurederivate, insbesondere 2-Ethylhexylsalicylate; Homosalate; und Isopropylsylicylate;
- Benzophenonderivate, insbesondere Benzophenon-2, -3, und -4;
- Dibenzoylmethanderivate, insbesondere 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion oder Butylmethoxydibenzoylmethan;
- Diphenylacrylate, insbesondere 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, Ethyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat und 3-(Benzofuranyl)-2-cyanoacrylat;
- 3-lmidazol-4-yl-acrylsäure und 3-lmidazol-4-yl-acrylat;
- Benzofuranderivate, insbesondere die in den EP-A-582,189, US-A-5,338,539, und US-A-5-518,713 veröffentlichten p-Aminophenylbenzofuranderivate;
- Campherderivat, insbesondere 3-(4'-Methyl)benzylidenebornan-2-on, 3-Benzyliden-bornan-2-on, N-[2(und 4)-2-Oxyborn-3-ylidenemethyl)benzyl]acrylamidpolymer, 3-(4'-



Trimethylammonium)benzylidenbornan-2-on-methylsulfat, 3,3'-(1,4-Phenylenedimethin)-bis(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo-[2.2.1]heptan-1-methansulfonsäure) und deren Salze, 3-(4'-sulfo)Benzylidenbornan-2-on und deren Salze; sowie

- Menthyl-o-aminobenzoat.

Vorzugsweise werden folgende Mischungen organischer UV-Filter verwendet:

- Mischungen aus Methylene Bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol und Octyltriazon;
- Mischungen aus Octyltriazon und Methylene Bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol;
- Mischungen aus 2-[(2,4-methoxy)-phenyl]-4,6-bis-[(2-hydroxy-4-methoxy)-phenyl]- (1,3,5)-triazin und Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol;
- Mischungen aus Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol und Dioctybutamidotriazon;
- Mischungen aus Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol und Octyl-2,2'- Methylen-bis-[6-(2H-benztriazol-2-yl)-4-methyl-phenol,
- Mischungen aus Octyltriazon und Trisresorcinyltriazin;
- Mischungen aus 2,2'-Methylen-bis-[6-(2H-benztriazol-2-yl)-4-methyl-phenol,
 Octyltriazon und der Verbindung der Formel

- Mischungen aus 2,2'-Methylen-bis-[6-(2H-benztriazol-2-yl)-4-methyl-phenol,

WO 00/78277 PCT/EP00/05314

- 18 -

- Mischungen aus Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol, Octyltriazon und

- Mischungen aus Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol und der

Mischungen aus Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol,
 Dioctylbutamidotriazon und der Verbindung der Formel (37).

In den oben definierten Resten sind C₁-C₁₈-Alkyl geradkettige oder verzweigte Alkylreste wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.Butyl, tert.Butyl, Amyl, Isoamyl oder tert.Amyl, Heptyl, Octyl, Isooctyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl.

C₁-C₁₈-Alkoxyreste sind geradkettige oder verzweigte Alkylreste wie z.B. Methoxy, Etoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, sek.Butoxy, tert.Butoxy, Amoxy, Isoamyloxy oder tert.Amyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Isooctyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Tetradecyloxy, Pentadecyloxy, Hexadecyloxy, Heptadecyloxy oder Octadecyloxy.

C₂-C₁₈-Alkenyl bedeutet z.B. Allyl, Methallyl, Isopropenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-Penta-2,4-dienyl, 3-Methyl-but-2-enyl, n-Oct-2-enyl, n-Dodec-2-enyl, iso-Dodecenyl, n-Dodec-2-enyl oder n-Octadec-4-enyl.

Die Herstellung der erfindungsgemäss verwendbaren Mischungen mikronisierter organischer UV-Filter kann auf verschiedene Weise erfolgen.



Einerseits können mindestens zwei der oben erwähnten organischen UV-Filter als Einzelsubstanzen beim Herstellungsprozess der Mikropartikel (Mikronisierung) gemischt werden.

- 19 -

Eine weitere Herstellungsmöglichkeit besteht darin, dass die bereits mikronisierten Einzelsubstanzen der UV-Filter innig miteinander gemischt werden.

Eine dritte Möglichkeit der Herstellung besteht darin, dass man mindestens zwei der oben erwähnten UV-Filter zusammenschmilzt. Nach Abkühlen der Schmelze entsteht ein homogener Composite, der auf übliche Art und Weise mikronisiert wird.

Die homogenen Composites aus mindestens zwei organischen UV-Filtern bilden einen weiteren Erfindungsgegenstand.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand bilden Composites, die durch Einschmelzen von einem oder mehreren anorganischen Mikropigmenten in einen oder mehrere organische UV-Filter erhältlich sind.

Beispielhafte Mikropigmente sind z.B. TiO₂, ZnO, Eisenoxide oder andere anorganische Oxide, Glimmer (Mica) oder andere geeignete anorganische Mineralien, ferner auch Ti-, Erdalkali- oder Zinksalze von organischen Säuren.

Dadurch können gleichzeitig die unerwünschten photokatalytischen Eigenschaften einiger dieser anorganischen Mikropigmente (TiO₂, ZnO) unterdrückt werden und ihre positiven Eigenschaften zusätzlich voll genutzt werden.

Vorteilhafterweise werden die oben genannten anorganischen UV-Filter in Methylen-bisbenzotriazolyltetramethylbutylphenol eingeschmolzen. Der so entstandene Composite wird anschliessend auf übliche Weise mikronisiert.

Einen weitereen Erfindungsgegenstand bilden Composites, die durch Schmelzen von mindestens zwei elektrisch neutralen organischer UV-Filten mit kationisch oder anionisch geladenen Verbindungen erhältlich sind.



Dazu werden kationisch oder anionisch geladene Verbindungen mit den entsprechenden organischen, elektrisch neutralen UV-Filtern geschmolzen und anschliessend abgekühlt. Durch dieses Verfahren lassen sich im anschliessenden Mikronisierungsschritt organische UV-Filterpigmente mit einer Permanentausrüstung aus einer positivenbzw. negativen Ladung herstellen. Eine solche Ausrüstung verhindert wirkungsvoll die Aggregation der mikronisierten Teilchen in den Sonnenschutzpräparaten, die bei einem Teilchendurchmesser von < 1µm auftreten kann. Eine sonst übliche "Coatung" dieser Teilchen mit abstossender Wirkung wird dann zum Teil überflüssig.

Als kationisch oder anionisch geladene Verbindungen können UV-Filter oder auch andere Verbindungen verwendet werden, die eine oder mehrere kationische oder anionische Gruppierungen aufweisen, wie z.B.

- N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)-anilinmethylsulfat;
- Campherbenzalkoniummethosulfat;
- Fettamine;
- Betaine, wie z.B. Cocoamidopropylbetain;
- Quats, wie z.B. Ricinolamidopropyltrimodiummethosulphat, Quarternium 18, oder Cetyltrimethylammoniumbromid;
- Behensäure und andere organische Säuren, wie z.B. Isostearinsäure, Zitronensäuremonoglycerid oder Natriummethylcocoyltaurat;
- Phospholipide, wie z.B. Phosphatidylcholin, Phosphatidylserin oder Alkylaminoxid;
- Ceramide und Pseudoceramide und Phytosterole.

Die letztgenannten Verbindungen verleihen den mikronisierten UV-Filtern eine oleophobe Ausrüstung.

Der Anteil der kationischen oder anionischen Verbindungen im Composite liegt zwischen 0,001 und 5, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des oder der UV-Filter.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand bilden Composites, die durch Schmelzen von mindestens einem schwerlöslichen oder unlöslichen organischen UV-Filtern mit Antioxidantien erhältlich sind.

Dazu werden der/die schwerlösliche(n) oder unlösliche(n) organische(n) UV-Filter mit Antioxidantien zusammengeschmolzen, abgekühlt und anschliessend auf übliche Weise mikronisiert.

Als erfindungsgemäss verwendbare Antioxidantien kommen alle organischen Substanzen mit Scavenger-Eigenschaften in Betracht, die sich zusammen mit organischen UV-Filtern schmelzen lassen. Man erhält neuartige Mikropigmente, die gleichzeitig UV-Schutz und antioxidative Wirkung auf ihrer Oberfläche bieten. Diese Eigenschaft ist beim kosmetischen Sonnenschutz erwünscht, da unter UV- und Lichteinfluss sowohl in Formulierungen als auch auf der Haut schädliche Radikale gebildet werden können. Diese können z.B. zur sogenannten Mallorca-Akne oder zu vorzeitiger Hautalterung führen. Durch Ausrüstung der mikronisierten UV-Filter mit Antioxidantien wird neben dem Schutz vor UV-Schäden gleichzeitig ein Schutz gegen den photochemischen Abbau von Bestandteilen in der Sonnenschutzformulierung erreicht.

Der Anteil der Antioxidantien im Composite liegt dabei gewöhnlich zwischen 0,001 und 30, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des/der UV-Filter.

Besonders vorteilhaft ist ein Anteil von Antioxidantien in Mikropigmenten, wenn diese neben organischen UV-Filtern die oben erwähnten photokatalytisch aktiven anorganischen Mikropigmente, wie z.B. Titandioxid, Zinkoxid (auch gecoatet) oder andere geeignete anorganischen Oxide, wie z.B. Eisenoxid enthalten.

Als beispielhafte Antioxidantien seien die folgenden Verbindungen aufgeführt:

- Tocopherole, wie z.B. α-Tocopherol (CAS 59-02-9), Tocopherylacetat, Vitamin E Succinat,

- -N butyliertes Hydroxytoluol (BHT; CAS 128-37-0);
- butyliertes Hydroxyanisol (BHA);
- 2,4,6-Tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)mesitylen (CAS 1709-70-2)

- Tetrakis-[methylen-3(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat]methan (CAS 6683-19-8);

- Verbindung der Formel

- Vanillin;
- Ubichinon;
- Ferulasäure und -Derivate;
- Rutinsäure und -Derivate;
- Urocaninsäure und -Derivate; und
- Propolis.

Vorzugsweise werden folgende Mischungen aus Antioxidantien und organischen UV-Filtern verwendet:

- Mischungen aus Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol, Octyltriazon, Titandioxid und Tocopherol,
- Mischungen aus 2,2'-Methylen-bis-[6-(2H-benztriazol-2-yl)-4-methyl-phenol, Octyltriazon, Trisresorcinyltriazin und Vitamin E
- Mischungen aus Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol, Octyltriazon,

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bilden Composites, die durch Einschmelzen von schmelzbaren kosmetischen, pflanzlichen und pharmazeutischen Wirkstoffen in organische UV-Filter erhältlich sind.

Generell können mikronisierte UV-Filter als Träger von hochaktiven Stoffen, insbesondere kosmetischen und/oder pharmazeutischen Wirksubstanzen genutzt werden. Der Vorteil derartiger Composites liegt in der Möglichkeit, den bzw. die aktiven Stoffe aus dem Festkörper freizusetzen (slow release). Eine langsame Freisetzung garantiert über die gesamte Nutzungsdauer der UV-Pigmente auch die gleichmässige Wirksamkeit von hochaktiven Wirkstoffen, wie z.B. Entzündungshemmern, Pflegewirkstoffen oder Spurenelementen, wie z.B. Zn²+ oder Mg²+.

Als beispielhaft einsetzbare Wirkstoffe seien erwähnt:

- Wirkstoffe zur antimikrobiellen Ausrüstung und gleichzeitigen antiinflamatorischen Wirkung, wie z.B. Triclosan oder Diclosan;

- entzündungshemmende Wirkstoffe, wie z.B. Farnesol, Panthenol oder Avocadoöl;
- Wirkstoffe mit Deo- bzw. Antiperspirantwirkung, wie z.B. Zn-Ricinoleate und Alkylcitrate,
- Undecylensäure und deren Derivate (z.B. Diethanolamide)
- Zinkundecylat;
- Pyrithione, wie z.B. Natriumpyrithion;
- eingeschmolzene Riechstoffe oder Riechstoffgemische, wie z.B. Menthol, Geraniol usw., die diesen Mikropigmenten und den Formulierungen, die diese enthalten, einen permanenten und gleichintensiven Geruch verleihen.

Zur Herstellung der Mikropigmentgemische können alle bekannten Verfahren, die für die Herstellung von Mikropartikeln geeignet sind, genutzt werden, wie z.B.:

- Nassmahlung mit einem hartem Mahlkörper wie z.B. Zirkoniumsilikat und einem Schutztensid oder einem Schutzpolymeren in Wasser oder einem geeigneten organischen Lösungsmittel;
- Sprühtrocknung aus einem geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. wässrige oder organische Lösungsmittel enthaltende Suspensionen oder echte Lösungen in Wasser, Ethanol, Dichlorethan, Toluol, N.Methylpyrrolidon u.a..
- Durch Entspannung von superkritischen Flüssigkeiten (z.B. CO₂) nach dem RESS-Prozess (Rapid Expansion of Supercritical Solutions), in denen der oder die UV-Filter gelöst ist/sind oder Entspannung von flüssigem Kohlendioxid gemeinsam mit einer Lösung eines oder mehrerer UV-Filter in einem geeigneten organischen Lösungsmittel;
- durch Umfällen aus geeigneten Lösungsmitteln, einschließlich superkritischen Flüssigkeiten (GASR-Prozeß = <u>Gas Anti-Solvent Recrystallisation / PCA-Prozess = Precipitation</u> with <u>Compressed Antisolvents</u>).

Als Mahlapparate zur Herstellung der erfindungsgemässen mikronisierten organischen UV-Absorber können z.B. eine Düsen-, Kugel-, Vibrations- oder Hammermühle, vorzugsweise eine Hochgeschwindigkeits-Rührmühle verwendet werden. Die Mahlung erfolgt vorzugsweise mit einer Mahlhilfe, wie z.B. einem alkylierten Vinylpyrrolidon-Polymer, einem Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer, einem Acylglutamat, einem Alkylpolyglucosid, Ceteareth-25 oder insbesondere einem Phospholipid.

Die so erhaltenen Mikropigmente bzw. Gemische aus Mikropigmenten haben gewöhnlich eine mittlere Partikelgrösse von 0,02 bis 2, vorzugsweise 0,05 bis 1,5, und ganz besonders von 0,1 bis 1,0 nm.

Auf Grund ihrer Lipophilität lassen sie sich alleine oder zusammen mit anderen löslichen organischen UV-Absorbern nach bekannten Methoden gut in öl- und fetthaltige kosmetische Formulierungen, wie z.B. Öle, O/W- oder W/O-Emulsionen, Fettstifte oder Gele einarbeiten.

Überraschend erhält man Formulierungen mit gleicher oder verbesserter Schutzwirkung bei Verwendung von weniger oder gar keinen löslichen UV-AbsorberN.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet ein kosmetische Formulierung, enthaltend ein Gemisch aus Mikropigmenten, gegebenenfalls einen oder mehrere Antioxidantien und/oder anorganische Pigmente und/oder eine kationische bzw. anionische Verbindung, sowie kosmetisch verträgliche Träger- oder Hilfsstoffe.

Erfindungsgemässe kosmetische Formulierungen beinhalten die verschiedensten kosmetischen Mittel. Insbesondere kommen z.B. die folgenden Mittel in Betracht:

- Mittel zur Hautpflege, wie z.B. Hautwasch- und Reinigungsmittel in Form von stückförmigen oder flüssigen Seifen, Syndets oder Waschpasten,
- Badepräparate, wie z.B. flüssige (Schaumbäder, Milche, Duschpräparate) oder feste Badepräparate, wie z.B. Badetabletten und Badesalze;
- Hautpflegemittel, wie z.B. Hautemulsionen, Mehrfachemulsionen oder Hautöle;
- Dekorative K\u00f6rperpflegemittel, wie z.B. Gesichts-Make-ups in Form von Tages- oder Pudercremes, Gesichtspuder (lose und gepresst), Rouge oder Creme-Make-ups, Augenpflegemittel, wie z.B. Lidschattenpr\u00e4parate, Wimperntusche, Eyeliner, Augencremes oder Eye-Fix-Cremes; Lippenpflegemittel, wie z.B. Lippenstift, Lip Gloss, Lippenkonturstift, Nagelpflegemittel, wie Nagellack, Nagellackentferner, Nagelh\u00e4rter, oder Nagelhautentferner;
- Intimpflegemittel, wie z.B. Intim-Waschlotionen oder Intimsprays;
- Fusspflegemittel, wie z.B. Fussbäder, Fusspuder, Fusscremes bzw. Fussbalsame, spezielle Deomittel und Antitranspirantien oder hornhautbeseitigende Mittel;
- Lichtschutzmittel, wie Sonnenmilche, -lotionen, -cremes, -öle, Sun-blockers oder Tropicals, Vorbräunungspräparate oder After-sun-Präparate;

- Hautbräunungsmittel, wie z.B. Selbstbräunungscremes;
- Depigmentierungsmittel, wie z.B. Präparate zur Hautbleichung oder Mittel zur Hautaufhellung;
- Insektenabweisende Mittel ("Repellents"), wie z.B. Insektenöle, -lotionen, -sprays, oder -stifte;
- Deodorantien, wie Deosprays, Pumpsprays, Deogele, -stifte oder -roller;
- Antitranspirantien, wie z.B. Antitranspirantstifte, -cremes oder -roller:
- Mittel zur Reinigung und Pflege von unreiner Haut, wie z.B. Syndets (fest oder flüssig), Peeling- oder Scrubb-Präparate oder Peeling-Masken;
- Haarentfernungsmittel in chemischer Form (Depilation), wie z.B. Haarentfernungspulver, flüssige Enthaarungsmittel, cremige oder pastöse Enthaarungsmittel, Enthaarungsmittel in Gelform oder Aerosolschäume;
- Rasiermittel, wie z.B. Rasierseife, schäumende Rasiercremes, nichtschäumende Rasiercremes, -schäume, -gele, Preshave-Präparate für die Trockenrasur, Aftershaves oder Aftershave-Lotionen:
- Duftmittel, wie z.B. Duftwässer (Eau de Cologne, Eau de Toilette, Eau de Parfum, Parfum de Toilette, Parfüm), Parfümöle oder Parfümcremes;
- Mittel zur Zahn-, Zahnersatz- und Mundpflege, wie z.B. Zahncremes, Gel-Zahncremes, Zahnpulver, Mundwasserkonzentrate, Anti-Plaque-Mundspülungen, Prothesenreiniger oder Prothesenhaftmittel:
- Kosmetische Mittel zur Haarbehandlung, wie z.B. Haarwaschmittel in Form von Schampoos, Haarkonditioniermittel, Haarpflegemittel, wie z.B. Vorbehandlungsmittel, Haarwasser, Frisiercremes, Frisiergele, Pomaden, Haarspülungen, Kurpackungen, Intensivhaarkuren, Mittel zur Haarverformung, wie z.B. Wellmittel zur Herstellung von Dauerwellen (Heisswelle, Mildwelle, Kaltwelle), Haarglättungspräparate, flüssige Haarfestiger, Haarschäume, Haarsprays, Blondiermittel, wie. z.B. Wasserstoffperoxidlösungen, aufhellende Schampoos, Blondiercremes, Blondierpulver, Blondierbreie oder -öle, temporäre, semitemporäre oder permanente Haarfärbemittel, Präparate mit selbstoxidierenden Farbstoffen, oder natürliche Haarfärbemittel, wie Henna oder Kamille.

Diese aufgezählten Endformulierungen können in den verschiedensten Darreichungsformen vorliegen, wie z.B.

- in Form von flüssige Zubereitungen als einer W/O- O/W-, O/W/O-, W/O/W-, PIT- und aller Arten von Mikroemulsionen
- in Form eines Gels,
- in Form eines Öls, einer Creme, Milch oder Lotion,
- in Form eines Pulvers, eines Lacks, einer Tablette oder Make-Ups,
- in Form eines Stiftes,
- in Form eines Sprays (Spray mit Treibgas oder Pumpspray) oder eines Aerosols,
- in Form eines eines Schaumes, oder
- in Form einer Paste.

Vorteilhaft können die erfindungsgemässen kosmetischen Formulierungen weitere Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UVB-Bereich absorbieren. Die Gesamtmenge der Filtersubstanzen sind dabei 0,1 bis 30, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Insbesondere kommen als zusätzliche UVB-Filter öllösliche, nicht mikronisierte Verbindungen in Betracht, wie z.B. organische UV-Absorber aus der Klasse der p-Aminobenzoesäurederivate, Salicylsäurederivate, Benzophenonderivate, Dibenzoylmethanderivate, Diphenylacrylatderivate, Benzofuranderivate, polymere UV-Absorber, enthaltend eine oder mehrere silizium-organsiche Reste, Zimtsäurederivate, Campherderivate, Trianilino-s-Triazinderivate, Phenylbenzimidazolsulfonsäure und deren Salze, Menthyl-Anthranilate, Benzotriazolderivate, und/oder ein anorganisches Mikropigment ausgewählt aus mit Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid umhülltem TiO₂, Zinkoxid oder Mica.

Beispielhafte Verbindungen für p-Aminobenzoesäurederivate:
 4-Aminobenzoesäure (PABA); Ethyldihydroxypropyl-PABA der Formel

$$CH_3CH(OH)CH_2$$
 N— $COOC_2H_5$; PEG-25-PABA der Formel $CH_3CH(OH)CH_2$

$$H(O-CH_2CH_2)n$$
 N $CO-O-(CH_2CH_2-O)x-C_2H_5$, worin m, n und x dieselbe $H(O-CH_2CH_2)m$

Bedeutung haben und je höchstens 25 bedeuten;

- Beispielhafte Verbindungen für Salicylsäurederivate:

Homomenthylsalicylat der Formel

Triethanolaminsalicylat der Formel

dimethylaminobenzoat der Formel (10)

Forme

- Beispielhafte Verbindungen für Benzophenonderivate:

Benzophenon-3-(2-hydroxy-4-methoxybenzophenon), Benzophenon-4-(2-hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure) oder Benzophenon-8-(2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenon).

- Beispielhafte Verbindungen für Dibenzoylmethanderivate:

Butylmethoxydibenzoylmethan-[1-(4-tert.-butyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion].

- Beispielhafte Verbindungen für Diphenylacrylatderivate:
 Octocrylen-(2-ethylhexyl-2-cyano-3,3'-diphenylacrylat) oder etocrylen-(ethyl-2-cyano-3,3'-diphenylacrylat).
- Beispielhafte Verbindungen für Benzofuranderivate:

 3-(Benzofuranyl)-2-cyanoacrylat, 2-(2-Benzofuranyl)-5-tert.-butylbenzoxazol oder 2-(p-Aminophenyl)benzofuran und insbesondere die Verbindung der Formel

- Beispielhafte Verbindungen für polymere UV-Absorber, die eine oder mehrere siliziumorganische Reste enthalten:

Benzylidenmalonatderivat, insbesondere die Verbindung der Formet

worin

R₉₄ Wasserstoff oder Methoxy und

r ungefähr 7; die Verbindung der Formel

$$\begin{array}{c} \text{O-Si(CH}_3)_3\\ \text{O-Si(CH}_3)_3\\ \text{O-Si(CH}_3)_3\\ \text{O-Si(CH}_3)_3\\ \text{CH}_3\\ \end{array}; \text{ oder}$$

- Beispielhafte Verbindungen für Zimtsäureester:

 Octylmethoxycinnamat (4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester), Diethanolaminmethoxycinnamat (Diethanolaminsalz der 4-Methoxyzimtsäure), Isoamyl-p-methoxycinnamat (4-Ethoxyzimtsäure-2-isoamylester), 2,5-Diisopropylmethylcinnamat oder ein
 Zimtsäureamidoderivat.
- Beispielhafte Verbindungen für Campherderivate: 4-Methyl-benzylidencampher [3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on], 3-Benzylidencampher (3-Benzyliden-bornan-2-on), Polyacrylamidomethylbenzylidencampher {N-[2(und 4)-2-oxyborn-3-yliden-methyl)benzyl]acrylamidpolymer}, Trimonium-benzylidencamphersulfat-[3-(4'-trimethylammonium)-benzyliden-bornan-2-on-methylsulfat], Terephthalydendicampher-Sulfonsäure {3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis-(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]heptan-1-methansulfonsäure} oder deren Salze, oder Benzylidencampher-Sulfonsäure [3-(4'-sulfo)benzylidenbornan-2-on] oder deren Salze.
- Beispielhafte Verbindungen für Trianilino-s-triazinderivate:
 Octyltriazin-[2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin, sowie die in der US-A-5,332,568, US-A-5,252,323, WO 93/17002 und WO 97/03642 und EP-A-0,517,104 beschriebenen Trianilino-s-triazinderivate.
- Beispielhafte Verbindungen für Benzotriazole:
 2-(2-Hydroxy-5-methyl-phenyl)benzotriazol.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie auf diese zu beschränken. Die kosmetischen Wirksubstanzen sind vorrangig mit ihrer INCI-Bezeichnung (INCI = International Norm of Cosmetical Ingredients) angegeben.

Beispiel 1

50 Teile Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol und 50 Teile Octyl Triazone werden zusammen mit einem Mahlkörper aus Zirkoniumsilikat-Sand, einem Schutztensid (Alkyl Polyglucoside) und Wasser in einer Perl-Mühle zu einem Misch-Mikropigment mit einem d₅₀ von 190 nm vermahlen. Nach Abtrennen des Mahlkörpers kann die Suspension des Misch-Mikropigments zur Herstellung von Sonnenschutzformulierungen verwendet werden.

Beispiel 2:

32 Teile Octyl Triazone, 1 Teil Cetyltrimethylammoniumbromid und 66 Teile Methylene Bisbenzotriazolyl Tetramethylbutylphenol werden homogen zusammengeschmolzen. Es wird rasch auf Raumtemperatur abgekühlt und die erstarrte Schmelze mechanisch (Schlagmühle) zerkleinert. Dieses so erhaltene Pulver wird in Wasser angeschlämmt, Decyl Glycoside zugefügt und zusammen mit einem Mahlhilfsmittel ('schwerer Sand') bis auf eine Teichengröße von d₅₀ 200 nm Durchmesser mikronisiert. Nach Abtrennung des Mahlhilfsmittels erhält man eine wässrige Suspension des mikronisierten UV-Absorbercomposites. Diese Suspension wird mit Zitronensäure leicht sauer eingestellt und kann zur Herstellung von kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen verwendet werden.

Beispiel 3:

25 Teile 2-[(2,4-methoxy)-phenyl]-4,6-bis-[(2-hydroxy-4-methoxy)-phenyl]-(1,3,5)-triazine, 74 Teile Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol und 1 Teil Tetrakis-[methylene-3(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate]methane werden homogen zusammengeschmolzen. Es wird rasch auf Raumtemperatur abgekühlt und die erstarrte Schmelze mechanisch (Schlagmühle) zerkleinert. Dieses so erhaltene Pulver wird in Wasser angeschlämmt, erst Decyl Glyciside - nach Mahllfortschritt Ceteareth-25 zugefügt und zusammen mit einem Mahlhilfsmittel ('schwerer Sand') bis auf eine Teichengröße von d₅₀ 190 nm Durchmesser mikronisiert. Nach Abtrennung des Mahlhilfsmittels erhält man eine wässrige Suspension des mikronisierten UV-Absorbercomposites, die zur Herstellung von kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen verwendet werden kann.

Beispiel 4:

In 75 Teilen geschmolzenem Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol werden 25 Teile Dioctyl Butamido Triazone gelöst. Es wird rasch abgekühlt, das Gemisch mechanisch zu feinem Pulver zerkleinert und danach mit einem Mahlkörper aus Zirkoniumsilikat-Sand, einem Schutztensid (Phospholipid) und Wasser zu einem Mikropigment mit einem d₅₀ 300 nm vermahlen. Die vom Mahlkörper abgetrennte Suspension des Mikropigmentes wird zur Herstellung von Sonnenschutzformulierungen verwendet.

- 32 -

Beispiel 5:

In 70 Teilen geschmolzenes Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol werden mit 24 Teilen Octyl Triazone, 5 Teilen Titanium Dioxide und einem Teil Tocopherol vermischt. Es wird rasch abgekühlt, das Gemisch mechanisch zu feinem Pulver zerkleinert und danach mit einem Mahlkörper aus Zirkoniumsilikat-Sand, einem Schutztensid (Alkyl Polyglucosid) und Wasser zu einem Mikropigment vermahlen. Die vom Mahlkörper abgetrennte Suspension des Mikropigmentes wird zur Herstellung von Sonnenschutzformulierungen verwendet.

In den folgenden Beispielen 6 bis 11 werden analog zu den Beispielen 1 und 2 Suspensionen von Mikrocomposites folgender Zusammensetzungen hergestellt:

Beispiel 6:

60 Teile 2,2'-Methylen-bis-[6-(2H-benztriazol-2-yl)-4-methyl-phenol,
20 Teile Octyl triazone, 19 TeileTris Resorcinyl Triazin und 1 Teil Vitamin E, eingestellt auf
pH 6,5 mit Zitronensäure.

Beispiel 7:

60 Teile 2,2'-Methylen-bis-[6-(2H-benztriazol-2-yl)-4-methyl-phenol,

20 Teile Octyl Triazone und 20 Teile der Verbindung der Formel

Beispiel 8:

59 Teile 2,2'-Methylen-bis-[6-(2H-benztriazol-2-yl)-4-methyl-phenol,

20 Teile Octyl Triazone,

und eingestellt auf pH 6,5 mit Zitronensäure.

Beispiel 9:

75 Teile Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol,

10 Teile Octyl Triazone (Mahlung bei pH < 5, eingestellt mit Zitronensäure),

14 Teile der Verbindung der Formel (103) ("Fischeraldehyd") und



- 34 -

Beispiel 10:

80 Teile Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol, und

Beispiel 11:

50 Teile Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol,

10 Teile Dioctyl Butamido Triazone (Mahlung bei pH < 5, eingestellt auf pH 6,5 mit

Zitronensäure) und

20 Teile der Verbindung der Formel (102).

Beispiel 12: O/W-Sonnenschutz-Lotion

		<u>%</u>
Α	Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	2,0
	Decyl Oleate	5,7
	Isopropyl Palmitate	6,0
	Caprylic/Capric Triglycerid	7,5
В	Glycerin	3,0
	Phenonip	0,5
	Wasser	69,3
С	Carbomer	0,2
	Isopropyl Palmitate	0,8
D	Mikropigment aus Beispiel 2	5,0
Ε	NaOH (10%ig)	nach Bedarf

Beispiel 13: O/W-Emulsion

	<u>%</u>
Potassium Cetyl Phosphate	2,00
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Glyceryl Stearate	3,00
Cetyl Alcohol	1,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,10
Deionisiertes Wasser	64,15
Carbomer (Carbopol 981)	0,10
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	1,00
Mikropigment aus Beispiel 1	4,00

Beispiel 14: O/W-Emulsion:

Beispiel 14: O/W-Emulsion:	
Cetearyl Alcohol & Dicetyl Phosphate & Ceteth-10 Phosphate Caprylic/Capric Triglyceride Cetearyl Isononanoate C12-15 Alkyl Benzoate Phenoxyethanol & Parabens Octyl Methoxycinnamate Dimethicone	% 6,00 5,00 5,00 5,00 1,00 5,00 0,20
deionisiertes Wasser Carbomer (Carbopol 981) Glycerin NaOH (10%ig)	64,70 0,10 3,00 0,65
Mikropigment aus Beispiel 3	4,00



4,00

- 36 -

Beispiel 15: O/W-Emulsion:

Mikropigment aus Beispiel 6

Isopropylmyristate&Trilaureth-4 Phosphate Tricontanyl PVP Caprylic/Capric Triglyceride Cetearyl Isononanoate C12-15 Alkyl Benzoate Glyceryl Stearate Cetyl Alcohol Phenoxyethanol&Parabens Octyl Methoxycinnamate Dimethicone	% 5,00 1,00 5,00 2,00 5,00 1,00 1,00 5,00 0,10
Deionisiertes Wasser	66,30
Carbomer (Carbopol 981) Glycerin	0,10 3,00
NaOH (10%ig)	0,50
	-
Mikropigment aus Beispiel 4	4,00
Beispiel 16: O/W-Emulsion	
Sodium Steam I Lestate Tricentem II DVD	<u>%</u>
Sodium Stearyl Lactate Tricontanyl PVP Tricontanyl PVP	1,50 1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Glyceryl Stearate	3,50
Cetyl Alcohol	2,00
Phenoxyethanol&Parabens Octyl Methoxycinnamate	1,00 5,00
Dimethicone	0,20
Deigniciantes Massau	60.00
Deionisiertes Wasser Carbomer (Carbopol 981)	63,60 0,10
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,10
	•

4,00



Mikropigment aus Beispiel 8

Cetearyl Alkohol & Sodium Cetearyl Sulfate Caprylic/Capric Triglyceride Cetearyl Isononanoate C12-15 Alkyl Benzoate Phenoxyethanol&Parabens Octyl Methoxycinnamate Dimethicone	% 5,00 5,00 5,00 5,00 1,00 5,00 0,10
Deionisiertes Wasser Glycerin NaOH (10%ig)	65,90 3,00 0,30
Mikropigment aus Beispiel 9	4,00
Beispiel 18: O/W-Emulsion Lauryl Glucoside & Polyglyceryl-2 Dihydroxystearate & Glycerin	<u>%</u> 3,00
Tricontanyl PVP Caprylic/Capric Triglyceride Cetearyl Isononanoate C12-15 Alkyl Benzoate Glyceryl Stearate Cetyl Alcohol Phenoxyethanol & Parabens	1,00 4,00 4,00 5,00 2,00 3,00 1,00
Tricontanyl PVP Caprylic/Capric Triglyceride Cetearyl Isononanoate C12-15 Alkyl Benzoate Glyceryl Stearate Cetyl Alcohol	1,00 4,00 4,00 5,00 2,00 3,00



- 38 -

Beispiel 19: O/W-Emulsion:

Cetaryl Glucoside & Cetearyl Alcohole Tricontanyl PVP Caprylic/Capric Triglyceride Cetearyl Isononanoate C12-15 Alkyl Benzoate Phenoxyethanol&Parabens Octyl triazone 4-Methylbenzylidene camphor Dimethicone	% 4,50 1,00 5,00 5,00 1,00 3,00 3,00 0,20
Deionisiertes Wasser Steareth-10 Allyl Ether(Acrylates Copolymer Glycerin NaOH (10%ig)	64,65 5,00 3,00 1,00
Mikropigment aus Beispiel 2	4,00
Beispiel 20: O/W-Emulsion	
Cetearyl Glucoside Tricontanyl PVP Caprylic/Capric Triglyceride Cetearyl Isononanoate C12-15 Alkyl Benzoate Phenoxyethanol&Parabens Octocrylene Octyl Methoxycinnamate Dimethicone	% 5,00 1,00 5,00 5,00 1,00 3,00 4,00 0,20
Deionisiertes Wasser Carbomer (Carbopol 981) Glycerin NaOH (10%ig)	63,15 0,50 3,00 0,15
Mikropigment aus Beispiel 2	4,00

Beispiel 21: O/W-Emulsion:

Polyglyceryl-10 Petastearate & Behenyl Alcohol & Sodium Stearoyl Laurate	<u>%</u> 2,50
Caprylic/Capric Triglyceride Cetearyl Isononanoate	5,00 5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Glyceryl Stearate Cetearyl Alcohol	3,00 2,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octyl Methoxycinnamate Dimethicone	5,00 0,20
Deionisiertes Wasser	64,75
Carbomer (Carbopol 981)	0,15
Glycerin NaOH (10%ig)	3,00 0,40
Mikropigment aus Beispiel 9	4,00
Beispiel 22: O/W-Emulsion:	
Palmitic Acid & Stearic Acid	<u>%</u> 1,80
Glyceryl Stearate SE	3,00
Tricontanyl PVP Caprylic/Capric Triglyceride	1,00 5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate Glyceryl Stearate	5,00 0,50
Phenoxyethanol & Parabens Octyl dimethyl PABA	1,00 5,00
Dimethicone	0,10
Deionisiertes Wasser Carbomer (Carbopol 981)	64,15 0,10
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig) Mikropigment aus Beispiel 1	0,50 4,00

Beispiel 23: O/W-Emulsion:

	<u>%</u>
Glyceryl Stearate & PEG 100 Stearate	3,00
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Cetearyl Alcohol	3,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,10
Deionisiertes Wasser	64,60
Carbomer (Carbopol 981)	0,10
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,20
Mikropigment aus Beispiel 3	4,00

Beispiel 24: O/W-Emulsion:

Steareth-2 Steareth-21 Tricontanyl PVP Caprylic/Capric Triglyceride Cetearyl Isononanoate C12-15 Alkyl Benzoate Cetyl Alcohol Phenoxyethanol&Parabens Methyl anthranilate Octyl Methoxycinnamate Dimethicone Deionisiertes Wasser Carbomer (Carbopol 981) Glycerin NaOH (10%ig)	% 2,50 1,00 1,00 5,00 5,00 1,00 1,00 3,00 4,00 0,10 63,95 0,20 3,00 0,25
Mikropigment aus Beispiel 4	4,00

Beispiel 25: O/W-Emulsion:

Glyceryl Stearate&Cetareth-20 & Cetareth-12&Cetaryl Alcohol&Cetyl Palmitate	<u>%</u> 5,00
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
4-Methylbenzylidene camphor	5,00
Dimethicone	0,10
deionisiertes Wasser	65,60
Carbomer (Carbopol 981)	0,10
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,20
Mikropigment aus Beispiel 3	4,00

Beispiel 26: O/W-Emulsion

	<u>%</u>
Octyldecyl Phosphate	3,00
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octyl methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,10
Deionisiertes Wasser	64,50
Sodium Cocoyl Glutamate	0,60
Fteareth-10 Allyl Ether/ Acrylates Copolymer	0,50
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	2,30
Mikropigment aus Beispiel 4	4,00



- 42 -

Beispiel 27: O/W-Emulsion:

Polyglyceryl-3 Methyl Glucose Distearate Tricontanyl PVP Tocopherol&Ascorbyl Palmitate&Ascorbic Acid&Citric Acid&PEG-8	<u>%</u> 2,00 1,00 0,05
Decyl Oleate	4,50
Isopropyl Palmitate	6,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Glyceryl Stearate	1,00
Cetearyl Alcohol	1,00
2-[(2,4-methoxy)-phenyl]-4,6-bis-[(2-hydroxy-4-methoxy)-	2,00
phenyl]-(1,3,5)-triazine	
Octyl Methoxycinnamate	3,00
deionisiertes Wasser	63,12
Phenoxyethanol&Parabens	0,80
Propylene Glycol	3,00
Carbomer (Carbopol 981)	0,20
NaOH (10%ig)	0,33
Scleroglucan	1,00
Mikropigment aus Beispiel 2	3,00
Titanium Dioxide	3,00

Beispiel 28: O/W-Emulsion

	<u>%</u>
Methyl Glucose Sequistearate	2,50
Tricontanyl PVP	1,00
Tocopherol&Ascorbyl Palmitate&Ascorbic Acid&Citric	0,05
Acid&PEG-8	
Decyl Oleate	4,00
Isopropyl Palmitate	6,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Glyceryl Stearate	1,00
Cetearyl Alcohol	1,00
2-[(2,4-methoxy)-phenyl]-4,6-bis-[(2-hydroxy-4-methoxy)-	2,00
phenyl]-(1,3,5)-triazine	
Octyl Methoxycinnamate	5,00
deionisiertes Wasser	63,12
Phenoxyethanol&Parabens	0,80
Carbomer (Carbopol 981)	0,20
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,33
Scleroglucan	1,00
Mikropigment aus Beispiel 1	4,00

Beispiel 29: Lippenpflegemittel

Glycerin PEG-45&Dodecyl Glycerol Copolymer Quaternium-18 Bentonit Microkristallines Wachs Bienenwachs Glyceryl Stearate SE Pentaerythrithil Stearat&Caprate&Caprylat Adipate Castor Oil Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol Mikropigment Beispiel 2 Titanium Dioxide Zink Oxide Octyl Methoxycinnamate	% 10,00 1,50 2,00 2,00 2,00 53,00 4,00 4,00 5,00 5,00 5,00 4,00 ad 100
Eucerinum anhydricum	•

Beispiel 30: W/O-Emulsion

PEG-30 Dipolyhydroxystearate Isostearyl Alcohol Isostearic Acid Octyl Triazone	<u>%</u> 2,00 20,00 10,00 3,00
deionisiertes Wasser Glycerin Methylparaben Propylparaben	58,75 5,00 0,17 0,03
MgSO ₄ x7H ₂ O Mikronigment aus Beisniel 2	0,75 4.00
• • •	0,7

Beispiel 31: O/W-Emulsion

A	Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate Decyl Oleate Isopropyl Palmitate Caprylic/Capric Triglyceride Octyl Methoxycinnamate	<u>%</u> 2,0 5,7 5,0 6,5 5,0
В	Glycerol Phenonip deion. Wasser	3,0 0,5 62,9
С	Carbomer 141 Isopropyl Palmitate	0,2 0,8
D	50%ige Suspension aus Beispiel 8	8,0
Ε	NaOH (10%)	nach Bedarf
Beispi	el 32: O/W-Emulsion	
Α	Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate Decyl Oleate Isopropyl Palmitate Caprylic/Capric Triglyceride	<u>%</u> 2,0 5,7 5,0 6,5
В	Glycerol Phenonip deionis. Wasser	3,0 0,5 62,9
С	Carbomer 141 Isopropyl Palmitate	0,2 0,8
n		
D	Suspension aus Beispiel 2	6,0

Beispiel 33: (O/W-Emulsion)

Α	Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate Decyl Oleate Isopropyl Palmitate Caprylic/Capric Triglyceride Octyl Triazone	<u>%</u> 2,0 5,7 5,0 6,5 2,0
В	Glycerol Phenonip Wasser	3,0 0,5 62,3
С	Carbomer 141 Isopropyl Palmitate	0,2 0,8
D	2,2'-Methylene-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetrametylbutyl)phenol-Mikropigment-Suspension (50%) Octyl Triazone-Mikropigment-Suspension (50%ig)	8,0 4,0
Ε	NaOH (10%)	nach Bedarf
Beispi	el 34: O/W-Emulsion	
<u>Beispi</u>	Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate Decyl Oleate Isopropyl Palmitate Octyl Triazone Caprylic/Capric Triglyceride	% 2,0 5,7 5,0 2,0 6,5
	Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate Decyl Oleate Isopropyl Palmitate Octyl Triazone	2,0 5,7 5,0 2,0
A	Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate Decyl Oleate Isopropyl Palmitate Octyl Triazone Caprylic/Capric Triglyceride Glycerol Phenonip	2,0 5,7 5,0 2,0 6,5 3,0 0,5
A B	Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate Decyl Oleate Isopropyl Palmitate Octyl Triazone Caprylic/Capric Triglyceride Glycerol Phenonip Wasser Carbomer 141	2,0 5,7 5,0 2,0 6,5 3,0 0,5 68.3

Beispiel 35: W/O-Emulsion

	<u>%</u>
PEG-30 Dipolyhydroxystearate (Arlacel P 135 ⁶⁶)	3,00
PEG-22/ Dodecyl Glycol Copolymer (Elfacos ST 37®)	1,00
Microkrystallines Wachs	1,00
Hydrogenated Castor Öl	0,50
Magnesium Stearate	1,00
Octyl Stearate	15,00
Coco Glycerides	2,00
Mineral Öl	3,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,10
Wasser	54,40
Magnesium Sulphate (MgSO ₄ x 7 H₂O)	1,00
Propylene Glycol	4,00
50%ige Suspension aus Beispiel 3	8,00

Beispiel 36: W/O -Emulsion

Methoxy PEG-22/Dodecyl Glycol Copolymer (Elfacos E 200 [®]) PEG-22/ Dodecyl Glycol Copolymer (Elfacos ST 37 [®]) Hydroxyoctacosanyl Hydroxystearate (Elfacos C 26 [®]) Octyl Stearate Coco Glycerides Mineral Oil Phenoxyethanol&Parabens 4-Methylbenzylidene Camphor Dioctyl Butamido Triazone Dimethicone Wasser Phenylbenzimidazol Sulphonsäure Magnesium Sulphate (MgSQ4 x 7 H ₂ Q)	% 3,00 3,00 15,00 2,00 3,00 1,00 3,00 0,20 53,00 3,00 0,80
Phenylbenzimidazol Sulphonsäure	•
Magnesium Sulphate (MgSO ₄ x 7 H ₂ O) Propylene Glycol Mikropigment aus Beispiel 5	0,80 4,00 3,00

Beispiel 37: W/O -Emulsion

Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (Dehymuls PGPH®) PEG-30 Dipolyhydroxystearate (Arlacel P 135®) Hydroxyoctacosanyl Hydroxystearate (Elfacos C 26®) Zink Stearate Octyl Stearate Coco Glycerides Mineral Oil Phenoxyethanol & Parabens 2,4-Bis-{[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-	% 2,00 2,00 1,00 15,00 2,00 3,00 1,00 2,00
methoxyphenyl)1,3,5)-triazine Octyl Salicylate Dimethicone Wasser Magnesium Sulphate (MgSO ₄ x 7 H ₂ O) Propylene Glycol Mikropigment aus Beispiel 6	3,00 0,20 56,70 1,00 4,00 5,00

Beispiel 38: W/O -Emulsion

	<u>%</u>
Polyglyceryl-2-Dipolyhydroxystearate (Dehymuls PGPH®) Glyceryl Oleate (Monomuls 90-O 18®)	3,00
Glyceryl Oleate (Monomuls 90-O 18®)	1,00
Caprylic / Capric Triglyceride	6,00
Octyldodecanol	6,00
Cetearyl Isononaoate	5,00
Tocopheryl Acetate	1,00
Cera alba	1,20
Glycerin (86 %)	5,00
Phenonip	0,50
Octyl Methoxycinnamate	4,00
Octyl Triazone	3,00
Mikropigment aus Beispiel 3	5,00
Wasser	ad 100

Beispiel 39: W/O -Emulsion

_	<u>%</u>
Polyglyceryl-2-Dipolyhydroxystearate (Dehymuls PGPH®)	3,00
Glyceryl Oleate (Monomuls 90-O 18®)	1,00
Caprylic / Capric Triglyceride	6,00
Octyldodecanol	6,00
Cetearyl Isononaoate	5,00
Octyl Methoxycinnamate	3,00
Tocopheryl Acetate	1,00
Cera alba	1,20
Glycerin (86 %)	5,00
Phenonip	0,50
Mikropigment aus Beispiel 10	5,00
Wasser	ad 100

Beispiel 40: 0/W-Emulsion

	<u>%</u>
Tego Care CG 90 (Goldschmidt AG)	6,00
Cetearyl Alcohol	1,50
Glycerylstearat	0,50
Octyldecanol	7,00
Capric/Caprylic Triglyceride	5,00
Cetearylisononaoat	6,00
Octyl Methoxycinnamate	3,00
Deionisiertes Wasser	51,14
Carbomer	0,20
NaOH (45%ig)	1,13
Glycerin	5,00
Methylparaben	0,17
Propylparaben	0,03
Terephthalyden-dibornan-sulphonsäure	1,50
Mikropigment aus Beispiel 5 (50%ige Suspension)	12,00

Beispiel 41: 0/W-Mikroemulsion

	<u>%</u>
Ceteareth-12	8,0
Cetearyl Alcohol	4,0
Cetearylisononanoat	20,0
Butyl Methoxydibenzoylmethan	2,0
Deionisiertes Wasser	ad 100,0
Carbomer	0,2
Konservierungsmittel	nach Bedarf
Magnesium Sulphate (MgSO₄ x 7 H₂O)	3,0
Mikropigment aus Beispiel 9 (50%ige Suspension)	8,0

Beispiel 42: 0/W/O-Emulsion

	<u>%</u>
Polyglyceryl-2-polyhydroxystearat	5,0
Mineralöl	12,5
Stearinsäure	2,0
Cetearylisononaoat	12,5
Methylbenzylidene Camphor	2,0
Homosalate	2,0
Deionisiertes Wasser	ad 100,0
Carbomer	0,2
Konservierungsmittel	nach Bedarf
NaOH	nach Bedarf
Mikropigment aus Beispiel 2 (50%ige Suspension)	8,0

Beispiel 43: 0/W -Emulsion

	<u>%</u>
Glycerinstearat/Polyetylenglycol(MG100)-stearat	3,0
Cetyl-/Stearylalkohol-20EO (Eumulgin B 2)	1,0
Cetyl-/Stearylalkohol (Lanette O)	2,0
Capryl-/Caprin-triglycerid (Myritol 318)	4,0
Dicaprylether	6,0
Mineralöl und Quarternium-18 Hectorite	3,0
Glycerinstearat, Cetyl-/Stearylalkohol, Cetylpalmitat,	2,0
Kokosglyceride (Cutina CBS)	
4-Methylbenzylidene Camphor	1,0
Octyl Triazone	2,0
Deionisiertes Wasser	ad 100,0
Glycerin, 85%ig	3,0
Konservierungsmittel	nach Bedarf
Magnesiumaluminiumsilikat (Vegum Ultra)	0,3
NaOH	nach Bedarf
Mikropigment aus Beispiel 2 (50%ige Suspension)	10,0

Patentansprüche:

- 1. Verwendung von Mischungen aus mikronisierten organischen UV-Filtern zum Schützen der menschlichen und tierischen Haut und der Haare vor der schädigenden Einwirkung von UV-Strahlung.
- 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazin- oder Benzotriazol-Derivaten, eine Vinylgruppe enthaltenden Amiden, Zimtsäurederivaten, sulfonierte Benzimidazolen, Fischerbase-Derivaten, Diphenylmalonsäuredinitrilen, Oxalylamiden, Campherderivaten, Diphenylacrylaten, Paraaminobenzoesäure (PABA) und deren Derivaten, Salicylaten und Benzophenonen.
- 3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel

worin

- R_1 , R_2 und R_3 , unabhängig voneinander Wasserstoff; OH; C_1 - C_{18} -Alkoxy; -NH₂; -NH-R₄; -N(R₄)₂; -OR₄,
- R₄ C₁-C₅-Alkyl; Phenyl; Phenoxy; Anilino; Pyrrolo, worin Phenyl, Phenoxy ,Anilino oder Pyrrolo nicht substituiert oder durch einen, zwei oder drei OH-Gruppen, Carboxy, -CO-NH₂, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiert sein können; eine Methylidencampher-Gruppe; eine Gruppe der Formel -(CH=CH)_mC(=O)-OR₄; eine Gruppe der

Ammonium-, Mono-, Di- oder Tri-C₁-C₄-Alkylammonium-, Mono-, Di- oder Tri-C₂-C₄-Alkylammonium- Salze, oder deren C₁-C₃-Alkylester; oder einen Rest der Formel

(1a)
$$-(CH_2)_{m_1} = R_5$$

R₅ Wass rstoff; nicht substituiertes oder durch eine oder mehrere OH-Gruppen substituiert s C₁-C₅-Alkyl; C₁-C₅-Alkoxy; Amino; Mono- oder Di-C₁-C₅-Alkylamino; M; einen

- R', R" und R" unabhängig voneinander nicht substituiertes oder durch eine oder mehrere OH-Gruppen substituiertes C₁-C₁₄-Akyl;
- R_6 Wasserstoff; M; C_1 - C_5 -Alkyl; oder einen Rest der Formel -(CH_2)_{m2}-O- T_1 ;
- M ein Metallkation;
- T₁ Wasserstoff; oder C₁-C₈-Alkyl;
- m 0 oder 1
- m₂ 1 bis 4; und
- m₃ 2 bis 14;
- bedeuten.
- 4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel

worin

 R_7 und R_8 , unabhängig voneinander, C_1 - C_{18} -Alkyl; C_2 - C_{18} -Alkenyl; einen Rest der

 R_7 und R_8 einen Rest der Formel (2a) $R_9 = \begin{bmatrix} R_{10} \\ Si - O \\ R_{11} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_{10} \\ Si - R_{12} \\ R_{11} \end{bmatrix}$

 R_9 die direkte Bindung; einen geradkettigen oder verzweigten C_1 - C_4 -Alkylenrest oder einen Rest der Formel $-C_m, H_{\frac{1}{2m}, O}$;

 $R_{10},\,R_{11}$ und $R_{12},\,$ unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl; C_1 - C_{18} -Alkoxy oder einen Rest der

Formel
$$-0^{R_{13}}$$
 $| R_{13} |$
 $| R_{13} |$

R₁₃ C₁-C₅-Alkyl;

m₁ 1 bis 4;

p₁ 0 bis 5;

A₁ einen Rest der Formel

(2b)
$$(2c)$$
 $-N$ CO_2R_{15} ; oder der Formel

 R_{14} Wasserstoff; C_1 - C_{10} -Alkyl, -(CH_2CHR_{16} -O) $_{n_1}$ - R_{15} ; oder einen Rest der Formel

-CH₂-CH(-OH)-CH₂-O-T₁;

 R_{15} Wasserstoff; M; C_1 - C_5 -Alkyl; oder einen Rest der Formel -(CH_2)_{m_2}-O-(CH_2)_{m_3}-T, ;

R₁₆ Wasserstoff; oder Methyl;

T₁ Wasserstoff; oder C₁-C₈alkyl;

Q₁ C₁-C₁₈-Alkyl;

M ein Metallkation;

m₂ und m₃ unabhängig voneinander 1 bis 4; und

n₁ 1 bis 16;

bedeuten.

5. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel

(3)
$$R_{23}$$
 R_{22} R_{22} R_{24} R_{24} R_{24}

worin

R₂₁ C₁-C₃₀-Alkyl; C₂-C₃₀-Alkenyl; nicht substituiertes oder durch C₁-C₅Alkyl mono- oder polysubstituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₁-C₅-Alkoxy-C₁-C₁₂-Alkyl; Amino-C₁-C₁₂-Alkyl; C₁-C₅-Monoalkylamino-C₁-C₁₂-Alkyl; C₁-C₅-Dialkylamino-C₁-C₁₂-Alkyl; einen Rest der

Formel (3a)
$$-(CH_2) \frac{1}{n_1}(O) \frac{1}{m_1}$$
 ; oder (3b) ; woring

 R_{22} , R_{23} und R_{24} ,unabhängig voneinander, Wasserstoff, -OH; C_1 - C_{30} -Ayl, C_2 - C_{30} -Alkenyl, R_{25} Wasserstoff; oder C_1 - C_5 -Alkyl;

m, 0 oder 1; und

n, 1 bis 5;

bedeuten.

6. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel

(4)
$$R_{26}$$
 $(CH_2)_i - CH_3$; worin

r und s unabhängig voneinander

0 bis 20;

bedeuten.

7. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel

8. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel

9. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel

10. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennz ichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel

$$(25) \qquad \begin{matrix} R_{28} & R_{29} \\ NH & NH \\ N & NH \\ N & N \end{matrix}, \text{ worin} \\ \begin{matrix} NH \\ R_{27} \end{matrix}$$

R₂₇, R₂₈ und R₂₉ unabhängig voneinander einen Rest der Formel

(25c)
$$R_{31}$$
 R_{32} R_{32} R_{32}

R₃₀ Wasserstoff; Alkali-Metall; eine Ammoniumgruppe -N(R₃₃)₄,

R₃₃ Wasserstoff C₁-C₅-Alkyl; oder einen Polyoxyethylenrest, der 1 bis 10 Ethylenoxideinheiten aufweist und die endständige OH-Gruppe mit einem C₁-C₅-Alkohol verethert sein kann;

R₃₁ Wasserstoff; -OH; oder C₁-C₆-Alkoxy;

R₃₂ Wasserstoff oder -COOR₃₀; und

n 0 oder 1;

bedeuten.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Benzotriazolderivaten der Formel

(26)
$$N$$
 N T_2 , woring

T₁ C₁-C₅-Alkyl oder Wasserstoff; und

 T_2 C_1 - C_5 -Alkyl oder phenylsubstituiertes C_1 - C_5 -Alkyl; bedeuten.

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, , dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Benzotriaolderivaten der Formel

 T_2 C_1 - C_4 -Alkyl oder phenylsubstituiertes C_1 - C_5 -Alkyl; bedeutet.

13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Fischer-Base-Aldehyde der Formel

(32)
$$R_{41}$$
 R_{42} R_{42} R_{44} entsprechen, worin

R₄₁ Wasserstoff; C₁-C₅-Alkyl; C₁-C₁₈-Alkoxy; oder Halogen;

 R_{42} C_1 - C_8 -Alkyl; C_5 - C_7 -Cycloalkyl; oder C_6 - C_{10} -Aryl;

R₄₄ Wasserstoff; oder ein Rest der Formel —C=O

$$R_{45}$$
 R_{46} R_{46} R_{46} R_{46} R_{46} R_{45} R_{46} R

(32b) —CH
$$\subset C \subset \mathbb{N}$$

R₄₆ und R₄₇ unabhängig voneinander Wasserstoff; oder C₁-C₅-Alkyl;

R₄₈ Wasserstoff; C₁-C₅-Alkyl; C₅-C₇-Cycloalkyl; Phenyl; Phenyl-C₁-C₃-Alkyl;

n 0; oder 1;

bedeuten.

14. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Verbindungen der Formel

(33)
$$zo_3s$$

$$R_{55}$$

$$C_m - C_n R_{53}$$

$$R_{54}$$

$$C_m - C_n R_{53}$$

$$R_{54}$$

$$R_{54}$$

$$R_{54}$$

$$R_{54}$$

$$R_{54}$$

$$R_{54}$$

$$R_{54}$$

$$R_{54}$$

$$R_{55}$$

$$R_{51}$$

worin

R₅₀, R₅₁, R₅₂, R₅₃, R₅₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cyclo-alkyl:

R₅₅ Wasserstoff; C₁-C₈-Alkyl; C₅-C₁₀-Cycloalkyl; Hydroxy; C₁-C₈-Alkoxy; COOR₅₆; oder CONR₅₇R₅₈;

R₅₆, R₅₇ und R₅₈ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl;

X und Y unabhängig voneinander Wasserstoff, -CN; CO₂R₅9; CONR₅9R₅0; oder COR₅9;

wobei die Reste X und Y zusätzlich einen C₁-C₈-Alkylrest, ein C₅-C₁₀-Alkylrest oder einen Heteroarylrest mit 5 bis 6 Ringatomen sein können, wobei ferner X und Y oder

R₅₀ zusammen mit einem der Reste X und Y den Rest zur Vervollständigung eines 5- bis 7-gliedrigen Ringes bedeuten kann, der bis zu 3 Heteroatome enthalten kann, wobei die Ringatome mit exocyclisch doppelt gebundenem Sauerstoff und/oder C₁-C₈-Alkylund/oder C₅-C₁₀-Cycloalkylresten substituiert sein können und/oder C=C-Doppelbindungen enthalten können;

- Wasserstoff; Ammonium; Alkalimetallion; oder das Kation einer zur Neutralisation der freien Säuregruppe eingesetzte organische Stickstoffbase,
- R_{59} und R_{60} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder C_5 - C_{10} -Cycloalkyl; und n unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten.
- 15. Verfahren zur Herstellung von Mischungen der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten erfindungsgemäss einsetzbaren organischen UV-Filter, dadurch gekennzeichnet, dass man die in mikronisierter Form vorliegenden UV-Filter innig miteinander vermischt.
- 16. Verfahren zur Herstellung von Mischungen der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten erfindungsgemäss einsetzbaren organischen UV-Filter, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter als Gemische von mindestens zwei Einzelsubstanzen mikronisiert werden.
- 17. Verfahren zur Herstellung von Mischungen der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten erfindungsgemäss einsetzbaren organischen UV-Filter, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Einzelsubstanzen zusammengeschmolzen werden, die Schmelze abgekühlt, und der entstandene Composite anschliessend einem Mikronisierungsprozess unterworfen wird.
- 18. Composite, erhältlich durch Zusammenschmelzen von mindestens zwei der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten organischen UV-Filter.
- 19. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein anorganisches Pigment hinzugemischt wird.
- 20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Pigmente ausgewählt sind ausTiO₂, ZnO, Eisenoxiden, Glimmer (Mica) und Ti- oder Zinksalze von organischen Säuren.
- 21. Composite, erhältlich durch Zusammenschmelzen von mindestens zwei der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten organischen UV-Filter und mindestens einem der in Ansprüch 19 oder 20 definiert in anorganischen Pigmente.

- 22. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein Antioxidans hinzugemischt wird.
- 23. Verwendung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Antioxidans ausgewählt ist aus Tocopherolen, Ellagsäure, Propylgallat, butyliertem Hydroxytoluol, butyliertem Hydroxyanisol, 2,4,6-Tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)mesitylen, Tetrakis-[methylen-3(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat]methan, der Verbindung der Formel

Rutinsäure, Rutinsäurederivaten; Urocaninsäure, Urocaninsäurederivaten und Propolis.

- 24. Composite, erhältlich durch Zusammenschmelzen von mindestens zwei der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten organischen UV-Filter und mindestens einem der in Ansprüch 22 oder 23 definierten Antioxidantien und gegebenenfalls einem oder mehreren anorganischen Pigmenten.
- 25. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass eine kationische oder anionische Verbindung hinzugemischt wird.
- 26. Verwendung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die kationische oder anionische Verbindung ausgewählt ist aus Campherbenzalkoniummethosulfaten, Fettaminen, Betainen, Quats, Zitronensäuremonoglycerid, Natriummethylcocoyltaurat, Phospholipiden, Ceramiden und Phytosterolen.

- 27. Composite, erhältlich durch Zusammenschmelzen von mindestens zwei der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten organischen UV-Filter und mindestens einem der in den Ansprüchen 25 und 26 definierten kationischen bzw. anionischen Verbindungen.
- 28. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein pharmazeutischer oder kosmetischer Wirkstoff hinzugemischt wird.
- 29. Kosmetische Formulierung, enthaltend ein Gemisch aus mindestens zwei der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten oragnischen UV-Filter, gegebenenfalls einen oder mehrere Antioxidantien und/oder anorganische Pigmente und/oder eine kationische bzw. anionische Verbindung, sowie kosmetisch verträgliche Träger- oder Hilfsstoffe.
- 30. Kosmetische Formulierung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich einen öllöslichen, nicht mikronisierten UV-Filter enthält.
- 31. Pharmazeutische Formulierung, enthaltend ein Gemisch aus mindestens zwei der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten oraganischen UV-Filter, gegebenenfalls einen oder mehrere Antioxidantien und/oder anorganische Pigmente und/oder eine kationische bzw. anionische Verbindung, sowie pharmazeutisch verträgliche Träger- oder Hilfsstoffe.



Inte. onal Application No PCT/EP 00/05314

			101/21 00	7 03314
A. CLASSI IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER A61K7/42			
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national class	sification and IPC		<u>-</u>
B. FIELDS	SEARCHED		·	
Minimum do IPC 7	pocumentation searched (classification system followed by classifi $A61K$	cation symbols)		
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent th	nat such documents are incl	luded in the fields s	earched
	lata base consulted during the international search (name of data BS Data	i base and, where practica	il, search terms usec	d)
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages		Relevant to claim No.
X	US 5 445 815 A (R. SIEGFRIED) 29 August 1995 (1995-08-29) the whole document			1,18
Α	EP 0 821 939 A (3V SIGMA S.P.A. 4 February 1998 (1998-02-04) example 2	.)		1
Furti	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family	members are listed	in annex.
"A" docume consider the consideration of the consid	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another in or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filing date but then the priority date claimed	cited to understan invention "X" document of particular cannot be consider involve an invention "Y" document of particular cannot be consider document is combinents, such combin the art. "&" document member	d not in conflict with ad the principle or the ular relevance; the cered novel or cannot ve step when the do ular relevance; the cered to involve an involve an involve an involve an involve do involve an involved with one or modination being obvious of the same patent of the same patent.	the application but every underlying the laimed invention be considered to cument is taken alone laimed invention ventive step when the ire other such docu-us to a person skilled
	actual completion of the international search 3 October 2000	Date of mailing of 20/10/2	the international sea	urch report
Name and r	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl.	Authorized officer		

1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte. ional Application No PCT/EP 00/05314

Patent document cited in search report	t	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5445815	A	29-08-1995	US 5676934	A 14-10-1997
EP 821939	A	04-02-1998	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. .ionales Aktenzeichen
PCT/EP 00/05314

			00,0001	
a klassii IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A61K7/42			
Nach der int	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK	<u> </u>	
B. RECHER	RCHIERTE GEBIETE			
Recherchier IPK 7	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo A61K	ele (_	
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten G	ebiete fallen	
l	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N BS Data	lame der Datenbank und evtl. verwer	ndete Suchbegriffe)	
CAISWE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
Kategorie	Dezectading der Veronerlanding, sowert eriordenier anter Augab	o doi in Desacrit Kommonden Teso	Deu. Anspider M.	
X	US 5 445 815 A (R. SIEGFRIED) 29. August 1995 (1995-08-29) das ganze Dokument		1,18	
A	EP 0 821 939 A (3V SIGMA S.P.A.) 4. Februar 1998 (1998-02-04) Beispiel 2		1	
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie		
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prioritätsdatum veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden Y* Veröffentlichung die vor dem internationalen Anmeldedatum veröffentlichtung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden Y* Veröffentlichung micht kollidiert, sondem nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prioritätsdatum veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden Y* Veröffentlichung eine Pachmann naheliegend ist Y* Veröffentlichung die nach dem internationalen Anmeldedatum				
}	Abschlusses der internationalen Recherche 3. Oktober 2000	Absendedatum des internationale 20/10/2000	en Recherchenberichts	
Name und f	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Bevollmächtigter Bediensteter Glikman, J-F		

INTERNATIONALLA RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter .onales Aktenzeichen PCT/EP 00/05314

im Recherchenbericht angeführt s Patentdokum		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5445815	Α	29-08-1995	US 5676934 A	14-10-1997
EP 821939	Α	04-02-1998	KEINE	